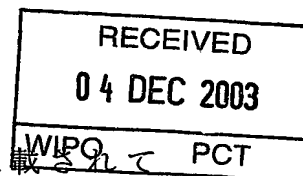


日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

14.11.03



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月21日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-305872  
[ST. 10/C]: [JP2002-305872]

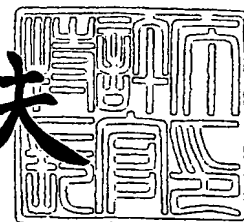
出 願 人  
Applicant(s): 東京エレクトロン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP020193

【提出日】 平成14年10月21日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 21/314  
H01L 21/8234

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 高橋 毅

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 神力 博

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 久保 万身

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070150

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊東 忠彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002989

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機金属 CVD 法による誘電体膜の形成方法であって、  
有機金属化合物原料を被処理基板が保持された処理容器中に供給し、前記誘電体膜を前記被処理基板上に形成する工程を含み、前記誘電体膜を形成する工程は

前記処理容器中において前記有機金属化合物原料の滞留時間が第 1 の値をとるように設定された第 1 の条件で前記誘電体膜を堆積する第 1 の工程と、

前記第 1 の工程の後、前記処理容器中において前記有機金属化合物原料の滞留時間が前記第 1 の値よりも小さい第 2 の値をとるように設定された第 2 の条件で前記誘電体膜をさらに堆積する第 2 の工程とよりなることを特徴とする誘電体膜の形成方法。

【請求項 2】 前記第 1 の工程では前記処理容器内の処理圧が第 1 の処理圧に設定され、前記第 2 の工程では前記処理容器内の処理圧が前記第 1 の処理圧よりも低い第 2 の処理圧に設定されることを特徴とする請求項 1 記載の誘電体膜の形成方法。

【請求項 3】 前記第 1 の工程では前記処理容器中に供給されるキャリアガスまたは酸素ガスの流量が第 1 の流量に設定され、前記第 2 の工程では前記キャリアガスまたは酸素ガスの流量が前記第 1 の流量よりも大きい第 2 の流量に設定されることを特徴とする請求項 1 記載の誘電体膜の形成方法。

【請求項 4】 前記誘電体膜は結晶膜であり、前記第 1 の工程は、前記被処理基板表面に前記誘電体膜の結晶核を形成することを特徴とする請求項 1～3 のうち、いずれか一項記載の誘電体膜の形成方法。

【請求項 5】 前記有機金属化合物原料は Hf あるいは Zr の有機金属化合物原料であり、前記誘電体膜は HfO<sub>2</sub> 膜あるいは ZrO<sub>2</sub> 膜であることを特徴とする請求項 1～4 のうち、いずれか一項記載の誘電体膜の形成方法。

【請求項 6】 前記有機金属化合物原料はテトラターシャルプトキシハフニウムであり、前記第 1 の条件では前記滞留時間の値が 0.25 秒を超えるように

、また前記第2の条件では前記滞留時間の値が0.25秒未満になるように設定されることを特徴とする請求項1記載の誘電体膜の形成方法。

【請求項7】 前記第1の条件では、前記処理容器内の処理圧力を133Paを超える値に設定し、前記第2の条件では前記処理容器内の処理圧力を133Pa以下の値に設定することを特徴とする請求項6記載の誘電体膜の形成方法。

【請求項8】 前記第1の条件では、前記処理容器内の処理圧力を200～400Paの範囲に設定し、前記第2の条件では前記処理容器内の処理圧力を約40Pa以下の値に設定することを特徴とする請求項6記載の誘電体膜の形成方法。

【請求項9】 前記誘電体膜を形成する工程は、前記第1の工程および第2の工程のいずれにおいても、450℃以上の温度において実行されることを特徴とする請求項6～8のうち、いずれか一項記載の誘電体膜の形成方法。

【請求項10】 前記誘電体膜を形成する工程は、前記第1の工程および第2の工程のいずれにおいても、約550℃の温度において実行されることを特徴とする請求項6～8のうち、いずれか一項記載の誘電体膜の形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は一般に成膜方法に係り、特に気相原料を使って被処理基板上に誘電体膜を形成する誘電体膜の形成方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

CVD法は半導体装置の製造工程において広く使われている成膜方法である。

##### 【0003】

今日の超高速半導体装置では、微細化プロセスの進歩とともに、0.1μm以下のゲート長が可能になりつつある。一般に微細化とともに半導体装置の動作速度は向上するが、このように非常に微細化された半導体装置では、ゲート絶縁膜の膜厚を、微細化によるゲート長の短縮に伴って、スケーリング則に従って減少させる必要がある。

## 【0004】

また、超微細化キャパシタを有する例えばDRAMのような半導体装置においても、十分なキャパシタンスを確保するにはキャパシタ絶縁膜の膜厚を数ナノメートル以下に減少させる必要がある。

## 【0005】

このため従来より、物理膜厚が大きくても電気的な膜厚を減少させることができ、トンネル電流の増大を回避できる、 $\text{HfO}_2$ や $\text{ZrO}_2$ などの、いわゆる高誘電体 (high-K) 膜を使って、ゲート絶縁膜あるいはキャパシタ絶縁膜を形成する技術が研究されている。

## 【0006】

従来より、このような高誘電体膜は600℃以下の低温で堆積できる有機金属(MO)原料を使ったMOCVD法により形成されている。

## 【0007】

【特許文献】 特開平9-129626号公報

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

一方、このようにしてMOCVD法で形成された高誘電体膜は一般に数オングストローム、例えば0.3nmを超える平均荒さ(Ra)を有しており、このような高誘電体膜を先に説明した超高速トランジスタのゲート絶縁膜あるいは超微細化DRAMのキャパシタ絶縁膜に適用しようとする、膜が薄い部分において局所的なトンネルリーク電流パスが形成され、また膜表面の凹凸に起因して電界集中が生じ、このような局所的なリーク電流パスにおいてトンネルリーク電流がさらに増大する等の問題が生じる。

## 【0009】

例えばテトラターシャルプトキシハフニウムを原料として $\text{HfO}_2$ 膜を形成する場合、基板温度が550℃、処理圧力が0.3Torrの場合に得られる膜の平均表面粗さRaは0.45nm程度になってしまう。

## 【0010】

これに対し、例えばゲート長が0.1μm以下のMISFETにおいては、ゲ

ート絶縁膜の平均表面粗さ  $R_a$  は  $0.2\text{ nm}$  以下であるのが要求される。

【0011】

そこで本発明は上記の課題を解決した、新規で有用な成膜方法を提供することを概括的課題とする。

【0012】

本発明のより具体的な課題は、MOCVD法による誘電体膜の成膜方法において、形成される誘電体膜の表面粗さを低減できる成膜方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を、

請求項1に記載したように、

有機金属CVD法による誘電体膜の形成方法であって、

有機金属化合物原料を被処理基板が保持された処理容器中に供給し、前記誘電体膜を前記被処理基板上に形成する工程を含み、前記誘電体膜を形成する工程は、

前記処理容器中において前記有機金属化合物原料の滞留時間が第1の値をとるように設定された第1の条件で前記誘電体膜を堆積する第1の工程と、

前記第1の工程の後、前記処理容器中において前記有機金属化合物原料の滞留時間が前記第1の値よりも小さい第2の値をとるように設定された第2の条件で前記誘電体膜をさらに堆積する第2の工程とよりなることを特徴とする誘電体膜の形成方法により、または

請求項2に記載したように、

前記第1の工程では前記処理容器内の処理圧が第1の処理圧に設定され、前記第2の工程では前記処理容器内の処理圧が前記第1の処理圧よりも低い第2の処理圧に設定されることを特徴とする請求項1記載の誘電体膜の形成方法により、または

請求項3に記載したように、

前記第1の工程では前記処理容器中に供給されるキャリアガスあるいは酸素ガ

スの流量が第1の流量に設定され、前記第2の工程では前記キャリアガスあるいは酸素ガスの流量が前記第1の流量よりも小さい第2の流量に設定されることを特徴とする請求項1記載の誘電体膜の形成方法により、または

請求項4に記載したように、

前記誘電体膜は結晶膜であり、前記第1の工程は、前記被処理基板表面に前記誘電体膜の結晶核を形成することを特徴とする請求項1～3のうち、いずれか一項記載の誘電体膜の形成方法により、または

請求項5に記載したように、

前記有機金属化合物原料はHfあるいはZrの有機金属化合物原料であり、前記誘電体膜はHfO<sub>2</sub>膜あるいはZrO<sub>2</sub>膜であることを特徴とする請求項1～4のうち、いずれか一項記載の誘電体膜の形成方法により、または

請求項6に記載したように、

前記有機金属化合物原料はテトラターシャルプトキシハフニウムであり、前記第1の条件では前記滞留時間の値が0.25秒を超えるように、また前記第2の条件では前記滞留時間の値が0.25秒未満になるように設定されることを特徴とする請求項1記載の誘電体膜の形成方法により、または

請求項7に記載したように、

前記第1の条件では、前記処理容器内の処理圧力を133Paを超える値に設定し、前記第2の条件では前記処理容器内の処理圧力を133Pa以下の値に設定することを特徴とする請求項6記載の誘電体膜の形成方法により、または

請求項8に記載したように、

前記第1の条件では、前記処理容器内の処理圧力を200～400Paの範囲に設定し、前記第2の条件では前記処理容器内の処理圧力を約40Pa以下の値に設定することを特徴とする請求項6記載の誘電体膜の形成方法により、または

請求項9に記載したように、

前記誘電体膜を形成する工程は、前記第1の工程および第2の工程のいずれにおいても、450℃以上の温度において実行されることを特徴とする請求項6～8のうち、いずれか一項記載の誘電体膜の形成方法により、または

請求項10に記載したように、



前記誘電体膜を形成する工程は、前記第1の工程および第2の工程のいずれにおいても、約550℃の温度において実行されることを特徴とする請求項6～8のうち、いずれか一項記載の誘電体膜の形成方法により、解決する。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

##### 〔第1実施例〕

図1は、本発明の第1実施例において使われるMOCVD成膜装置10の構成を示す。

#### 【0015】

図1を参照するに、MOCVD装置10は排気ポート11Aにおいて図示を省略したポンプにより排気される反応容器11を備え、前記反応容器11中には被処理基板Wfを保持する基板保持台12が設けられている。

#### 【0016】

図1のMOCVD装置10では、さらに前記反応容器11中に前記保持台12上の被処理基板Wfに対面するようにアルミニウム等よりなるシャワーヘッド13が設けられており、前記シャワーヘッド13には酸素ガスを前記反応容器22に供給するライン14が接続されている。さらに前記シャワーヘッド13にはバブラ15に保持されているテトラターシャルブトキシハフニウムなどの液体有機金属化合物原料を、気相原料コントローラ16およびライン17を介して前記反応容器11に供給する原料供給系が設けられている。

#### 【0017】

また前記基板保持台12の下には、ランプよりなる加熱機構18が設けられ、前記被処理基板Wfを所望の温度に加熱する。

#### 【0018】

図2は、本発明の発明者が図1のMOCVD装置10を使って行った、シリコン基板表面上へのHfO<sub>2</sub>膜の成膜実験結果を示す。ただし図2中、縦軸は得られたHfO<sub>2</sub>膜の膜厚を、横軸は基板温度を示す。

#### 【0019】

本実験では、HF処理により自然酸化膜を除去した後、急速熱酸化(RTO)

処理により酸化膜を形成したシリコン基板を前記基板保持台 12 上に被処理基板 W f として載置し、前記有機金属化合物原料としてテトラターシャルブトキシハフニウムを使い、前記処理容器 11 内の処理圧および基板温度を様々に変化させながら、前記シリコン基板上に H f O<sub>2</sub> 膜を 100 秒間堆積させた。なお実験に当たりバブラ 15 の温度は 40℃ に保持し、テトラターシャルブトキシハフニウムを、A r バブリングガス流量を約 2.0 S C C M に設定して供給し、また酸素を 1500 S C C M の流量で供給している。この場合のテトラターシャルブトキシハフニウムの流量は約 0.5 S C C M となっている。

#### 【0020】

図 2 を参照するに、基板温度が 450℃ よりも低い場合、例えば 400℃ の場合には、処理圧が増大するにつれて得られる膜厚も増大し、成膜速度が増加しているのがわかるが、基板温度が 450℃ を超えるとこの関係は逆転し、処理圧が低い方が成膜速度大きくなっているのがわかる。図 2 中、●は 40 P a (0.3 T o r r) の処理圧で堆積を行った場合を、▲は 93 P a (0.7 T o r r) の処理圧で堆積を行った場合を、■は 200 P a (1.5 T o r r) の処理圧で堆積を行った場合を、さらに◆は 400 P a (3.0 T o r r) の処理圧で堆積を行った場合を示す。

#### 【0021】

図 3 は、本実験で得られた H f O<sub>2</sub> 膜の膜厚と処理圧との関係を、様々な酸素流量について示す。ただし図 3 中、縦軸は得られた H f O<sub>2</sub> 膜の膜厚を、横軸は処理圧を示す。図 3 中、●は 1500 S C C M の酸素流量で堆積を行った場合を、▲は 1000 S C C M の酸素流量で堆積を行った場合を、■は 500 S C C M の酸素流量で堆積を行った場合を、さらに◆は 100 S C C M の酸素流量で堆積を行った場合を示す。図 3 の実験は前記 H f O<sub>2</sub> 膜の堆積を、550℃ の基板温度において 100 秒間行った結果を示している。

#### 【0022】

図 3 を参照するに、得られる H f O<sub>2</sub> 膜の膜厚は、いずれの酸素流量においても処理圧の増加と共に減少しているのがわかる。

#### 【0023】

図 2, 3 の結果は、処理容器中への有機金属化合物原料の供給量を一定に維持していても、処理圧が増大するにつれて H f O<sub>2</sub> 膜の堆積速度が低減する傾向を示しているが、これは処理圧が高い場合、供給したテトラターシャルブトキシハフニウムが基板 W f 上に H f O<sub>2</sub> 膜の堆積を生じず、処理容器 11 の内壁やシャワーヘッド 13 上に付着していることを示唆している。

#### 【0024】

ところで、このような処理容器 11 の内壁やシャワーヘッド 13 上への有機金属化合物原料の付着は、有機金属化合物原料が処理容器内に滞留している間に、処理容器 11 の内壁面やシャワーヘッド 13 に衝突して生じるものと考えられる。すなわち、有機金属化合物原料の処理容器内壁やシャワーヘッド上への堆積は、有機金属化合物原料の処理容器 11 内における滞留時間に支配しているものと考えられる。一方、前記被処理基板 W f 上への H f O<sub>2</sub> 膜の堆積は、シャワーヘッド 13 から導入された有機金属化合物原料のガスが被処理基板 W f の表面に沿って流れ、その際に熱分解反応を生じることで生じるものであり、基本的に有機金属化合物原料の処理容器 11 内における滞留時間には関係がないものと考えられる。

#### 【0025】

図 4 は、図 3 の結果を H f O<sub>2</sub> 膜の膜厚と滞留時間との関係で表現した図である。ただし図 4 において滞留時間は、式

(成膜用ガスの滞留時間)

$$= (\text{反応炉内圧力} \times \text{反応炉容量}) / (\text{成膜用ガス流量})$$

により定義され、処理容器 11 内に導入された有機金属化合物原料が処理容器 11 から排出されるまでの平均時間を表す。前記滞留時間の値は、有機金属化合物原料の流量が大きい程減少し、また処理圧が大きいほど増大する。滞留時間は処理時間とは異なる量であり、混同してはならない。

#### 【0026】

図 4 を参照するに、滞留時間が増大するにつれて被処理基板 W f 上に堆積する H f O<sub>2</sub> 膜の膜厚は減少しており、滞留している有機金属化合物原料による被処理基板 W f の表面以外への付着の効果が増大していることを示している。

## 【0027】

図5 (A), (B) は、図4において有機金属化合物原料の処理容器11内における滞留時間が長い場合の被処理基板Wf表面におけるHfO<sub>2</sub>膜の堆積の進行を概略的に示す。

## 【0028】

図5 (A) を参照するに、被処理基板Wfの表面には有機金属化合物原料の滞留時間が長いため、堆積の初期に比較的大きな面密度で結晶核21が形成され、その結果、成長を継続することにより、かかる結晶核21から成長する比較的粒径の小さな結晶よりなるHfO<sub>2</sub>膜22が形成される。ただし、先にも説明したように、このような工程では有機金属化合物原料の長い滞留時間の結果、有機金属化合物原料分子がシャワーヘッド13や処理容器11の内壁に繰り返し衝突し、その結果、シャワーヘッド13や処理容器11の内壁に多量の有機金属化合物原料がHfO<sub>2</sub>の形で、あるいは不完全な分解反応を生じた状態で付着する問題が生る。またその結果、被処理基板Wf表面上におけるHfO<sub>2</sub>膜22の成膜速度は低下してしまう。

## 【0029】

これに対し図6 (A), (B) は図4において有機金属化合物原料の滞留時間が短い場合の被処理基板Wf表面におけるHfO<sub>2</sub>膜の堆積の進行を概略的に示す。

## 【0030】

図6 (A) を参照するに、処理容器11内における有機金属化合物原料の滞留時間が短い場合、被処理基板Wfの表面に形成されるHfO<sub>2</sub>核21の分布は比較的疎で、したがってこのような疎な分布を有するHfO<sub>2</sub>核21上に成長するHfO<sub>2</sub>膜22では図6 (B) に示すように個々のHfO<sub>2</sub>結晶の粒子が他の粒子に干渉されことなく比較的自由に成長し、その結果、個々のHfO<sub>2</sub>結晶の粒径が増大し、得られるHfO<sub>2</sub>膜22の表面粗さが増大すると考えられる。また図6 (B) の工程ではHfO<sub>2</sub>膜22が成長している間にも被処理基板Wfの表面に核生成が生じ、このような核からもHfO<sub>2</sub>結晶粒の成長が生じるが、このように遅れて成長したHfO<sub>2</sub>結晶粒では、その成長が先に成長しているHfO<sub>2</sub>

結晶粒に阻まれてしまい、その結果、膜中には大きな結晶粒と小さな結晶粒とが混合した状態が生じる。

#### 【0031】

このように、図6 (A), (B) の工程では有機金属化合物原料の処理容器 1 1 内における滞留時間が短いためシャワーヘッド 1 3 や処理容器 1 1 の内壁に H f O<sub>2</sub> 膜の堆積や部分的に分解した有機金属化合物原料の付着は抑制されるが、得られる H f O<sub>2</sub> 膜が不均質であり、表面粗さが大きいという問題を有する。

#### 【0032】

図7は、図4のグラフに処理容器 1 1 内における有機金属化合物原料の滞留時間と H f O<sub>2</sub> 膜の表面粗さとの関係を重ねて示す。ただし図7中、▲のプロットおよび右側の縦軸がオングストローム単位 (0.1 nm 単位) で表した平均表面粗さ R<sub>a</sub> を示す。

#### 【0033】

図7を参照するに、滞留時間が短いと H f O<sub>2</sub> 膜の膜厚および表面粗さ R<sub>a</sub> が増大し、特に滞留時間の値が 0.1 秒を切ると R<sub>a</sub> は 3 オングストローム、すなわち 0.3 nm を超えることがわかる。

#### 【0034】

このような H f O<sub>2</sub> 膜の表面粗さの問題は、膜厚が数ナノメートル以上の膜であれば大した問題にはならないが、H f O<sub>2</sub> 膜をゲート長が 0.1 μm を切るような超高速半導体装置のゲート絶縁膜に使った場合や、設計ルールが 0.1 μm を切るような D R A M のキャパシタ絶縁膜に使った場合には、先にも説明した電界集中の効果により、また単純な膜厚変動の効果により、局所的なリーク電流パスが形成されやすく、せっかく高誘電体材料を使っても、トンネルリーク電流を効果的に抑制することができなくなる。

#### 【0035】

一方、図7を再び参照するに、前記滞留時間を長くすると、H f O<sub>2</sub> 膜の表面粗さ R<sub>a</sub> は減少し、例えば滞留時間の値が 0.4 秒を超えると 0.16 nm 程度まで減少させることができるのがわかる。これは明らかに滞留時間が増加することにより被処理基板 W f の表面においても有機金属化合物原料分子の衝突頻度が

増大し、その結果、高い面密度でHfO<sub>2</sub>の結晶核21が形成されていることを示している。

【0036】

以上の知見を整理すると、以下の表1のようになる。

【0037】

【表1】

	表面 あらさ	シャワー上 に堆積なし
残留時間 短	×	○
残留時間 長	○	×

そこで図8は前記の知見に基づき上記の課題を解決した、本発明の第1実施例によるHfO<sub>2</sub>膜のMOCVD法による成膜方法を示す。

【0038】

図8を参照するに、本実施例では図1のMOCVD装置10を使い、ステップ1において有機金属化合物原料として使われているテトラターシャルブトキシハフニウムの処理容器11中における滞留時間を第1の値、例えば3.2秒に設定し、5～10秒間の処理を行ない、図9(A)に示すように被処理基板Wf上に大きな面密度でHfO<sub>2</sub>の結晶核21を形成する。すなわち図9(A)は先に説明した図5(A)の工程に対応する。

【0039】

より具体的には、図9(A)の工程において被処理基板Wfの基板温度を550℃に設定し、処理圧を200～400Pa(1.5～3.0Torr)の比較的高い値に設定し、前記バブラ15においてArガスを20SCCMの流量で供給することにより、前記処理容器11内に前記シャワーヘッド13を介してテトラターシャルブトキシハフニウムを供給する。また同時に前記ライン14より酸

素ガスを1500SCCMの流量で供給する。その結果、図8のステップ1においては図9(A)に示すように被処理基板Wf表面に高い面密度でHfO<sub>2</sub>の結晶核が形成される。

#### 【0040】

先にも説明したように、このステップ1の工程では、有機金属化合物原料の処理容器11内における滞留時間が長いため、シャワーヘッド13や処理容器11の内壁に有機金属化合物原料の分解物あるいは部分的な分解物が堆積しやすいため、このような分解物あるいは部分的分解物の実質的な堆積が生じないように、前記ステップ1の工程は、5～10秒以内の比較的短時間で打ち切られる。

#### 【0041】

次に本実施例ではステップ2の工程において前記滞留時間を第2の、より小さい値、例えば0.03秒に設定し、HfO<sub>2</sub>膜の堆積を、滞留時間の値以外はステップ1と同じ条件で、所望の膜厚が得られる時間、例えば30～100秒間行う。より具体的には、前記処理容器11の処理圧を約40Pa(0.3Torr)以下まで減少させ、その他の条件は先のステップ1と同じにしてHfO<sub>2</sub>膜を形成する。

#### 【0042】

その結果、図9(B)に概略的に示すように基板Wf上のHfO<sub>2</sub>結晶核からHfO<sub>2</sub>結晶が成長するが、先にステップ1の工程において図9(A)に示すように基板Wfの表面に高い面密度でHfO<sub>2</sub>結晶核21が形成されているため、先に説明した図6(B)の場合と異なり、これらの結晶核21からは比較的小さな、また粒径の揃ったHfO<sub>2</sub>結晶粒が一様に成長し、均一な、また表面粗さの減少したHfO<sub>2</sub>膜が得られる。その際、図9(B)の工程では前記滞留時間が非常に短くなっているため、有機金属化合物原料の分解物あるいは部分的な分解物がシャワーヘッド13あるいは処理容器10の内壁に付着するのが抑制される。

#### 【0043】

図10中、矢印で示した点は、図8の2段階プロセスにより形成されたHfO<sub>2</sub>膜の表面粗さRaを示す。

## 【0044】

図10を参照するに、このようにして形成されたHfO<sub>2</sub>膜の表面粗さR<sub>a</sub>は約0.19nmであり、超高速MISFETのゲート絶縁膜として要求される表面粗さR<sub>a</sub>の基準(R<sub>a</sub>≤0.2nm)を満足している。表10より、表面粗さR<sub>a</sub>が0.2nmの場合の滞留時間はおよそ0.25秒であり、従って図8のステップ1において滞留時間を0.25秒を超えるように設定し、ステップ2において滞留時間を0.25秒以下に設定することにより所望の表面粗さの小さいHfO<sub>2</sub>膜を、処理容器内壁やシャワーヘッドへの有機金属原料分解物あるいは部分分解物の堆積を最小化しながら得ることができる。

## 【0045】

以下の表2は、以上に説明した本発明による2段階プロセスの効果をまとめて示す。

## 【0046】

【表2】

	表面 あらさ	シャワー上 に堆積なし
残留時間 短	×	○
残留時間 長	○	×
2段階 成膜	○	○

表2よりわかるように、本発明によればMOCVD法によるHfO<sub>2</sub>膜やZrO<sub>2</sub>膜などの高誘電体膜の形成の際に、シャワーヘッドなどへの有機金属化合物原料の分解物あるいは部分分解物の堆積を抑制しつつ、同時に形成される膜の表面粗さを抑制することが可能になる。

## 【0047】

なお、以上の説明では本発明をHfO<sub>2</sub>膜の形成について説明したが、ZrO<sub>2</sub>



膜の形成も同様にして行うことができる。この場合には、テトラターシャルブトキシハフニウムに代わって、テトラターシャルブトキシジルコニウムを使うことができる。

#### 【0048】

さらに本発明はHfO<sub>2</sub>膜をテトラキスジエチルアミドハフニウム (TDEAH: Hf [N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)あるいはテトラキスジメチルアミドハフニウム (TDMAH: Hf [N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)を使って形成する場合にも有用である。

#### 【0049】

さらに本発明はHfO<sub>2</sub>膜やZrO<sub>2</sub>膜の形成に限定されるものではなく、ハフニウムシリケート (HfSiO<sub>4</sub>)膜あるいはジルコニウムシリケート (ZrSiO<sub>4</sub>)膜、あるいはPZT (Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub>)膜やBST (BaSrTiO<sub>3</sub>)膜などの高誘電体膜あるいは強誘電体膜を形成する場合にも有用である。例えばHfSiO<sub>4</sub>膜を形成する場合には、原料としてテトラターシャルブトキシハフニウムとテトラエトキシシラン (TEOS)の組合せを、あるいは前記TDEAHあるいはTDMAHとテトラキスジエチルアミドシランあるいはテトラキスジメチルアミドシランの組合せを使うことができる。

#### 【0050】

また本実施例において、有機金属化合物原料の処理容器11中における滞留時間の制御は処理圧の制御によるものに限定されるものではなく、有機金属化合物原料の処理容器11中への供給量、すなわち流量の制御によって行うことも可能である。例えば先に説明した式より、前記図8のステップ1の工程において前記有機金属化合物原料の流量を小さい値に設定し、前記ステップ2の工程において前記有機金属化合物原料の流量をより大きな値に設定することにより、滞留時間を制御することも可能である。また前記滞留時間の制御は、図8のステップ1の工程においてキャリアガスあるいは酸素ガスの流量を小さく設定し、ステップ2の工程においてこれを増加させることによって行うことが可能である。

#### [第2実施例]

図11(A)～(C)および図12(D)～(E)は、本発明の第2実施例による半導体装置の製造工程を示す。

## 【0051】

図11(A)を参照するに、シリコン基板41上には1nm以下の膜厚のSiO<sub>2</sub>膜あるいはSiON膜よりなるベース酸化膜42が、例えば紫外光励起酸素ラジカルを使ったラジカル酸化処理を行うことにより、あるいは前記ラジカル酸化処理に引き続き、プラズマラジカル窒化処理を行うことにより形成され、図1(B)の工程において前記ベース酸化膜42上にHfO<sub>2</sub>やZrO<sub>2</sub>などの金属酸化膜13が、テトラターシャルブトキシハフニウムあるいはテトラターシャルブトキシジルコニウムなどの有機金属原料を使った有機金属化学気相堆積(MOCVD)法により、450～600℃の基板温度で、先に図8で説明した2段階プロセスにより形成される。

## 【0052】

次に図12(C)の工程において前記金属酸化膜43上にポリシリコン膜44が堆積され、図示は省略するが、その表面にシリサイド膜を形成した後、さらに図12(D)の工程においてこれをパターニングすることによりゲート電極44Aが形成される。さらに前記ゲート電極44Aをマスクにイオン注入を行うことにより、前記シリコン基板41中、前記ゲート電極44Aの両側に拡散領域41A、41Bが形成される。

## 【0053】

本実施例によれば、金属酸化膜43よりなるゲート絶縁膜の表面粗さを0.2nm以内に抑制でき、ゲート絶縁膜を介したトンネルリーク電流を効果的に抑制することが可能になる。

## 【0054】

同様にして、本発明によりDRAMのキャパシタ絶縁膜をHfO<sub>2</sub>膜あるいはZrO<sub>2</sub>膜により形成することができる。

## 【0055】

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

## 【0056】

**【発明の効果】**

本発明によればMOCVD法によるHfO<sub>2</sub>膜やZrO<sub>2</sub>膜などの高誘電体膜の形成の際に、シャワーヘッドなどへの有機金属化合物原料の分解物あるいは部分分解物の堆積を抑制しつつ、同時に形成される膜の表面粗さを抑制することが可能になる。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

本発明で使われるMOCVD装置の構成を示す図である。

**【図2】**

HfO<sub>2</sub>膜の基板温度と膜厚との関係を、処理圧をパラメータとして示す図である。

**【図3】**

HfO<sub>2</sub>膜の処理圧と膜厚との関係を酸素流量をパラメータとして示す図である。

**【図4】**

HfO<sub>2</sub>膜の膜厚と有機金属化合物原料の滞留時間との関係を示す図である。

**【図5】**

(A)、(B)は比較的高い処理圧において実行されるHfO<sub>2</sub>膜の成膜工程の概要を示す図である。

**【図6】**

(A)、(B)は比較的低い処理圧において実行されるHfO<sub>2</sub>膜の成膜工程の概要を示す図である。

**【図7】**

HfO<sub>2</sub>膜の膜厚と、成膜時の処理容器内における有機金属化合物原料の滞留時間との関係を図4の関数に重ねて示す図である。

**【図8】**

本発明による高誘電体膜の形成工程を示すフローチャートである。

**【図9】**

(A)、(B)は、図8の工程を概略的に示す図である。

**【図 10】**

本発明の効果を図 7 に重ねて示す図である。

**【図 11】**

(A) , (B) は、本発明の第 1 実施例による半導体装置の製造工程を示す図 (その 1) である。

**【図 12】**

(C) , (D) は、本発明の第 1 実施例による半導体装置の製造工程を示す図 (その 2) である。

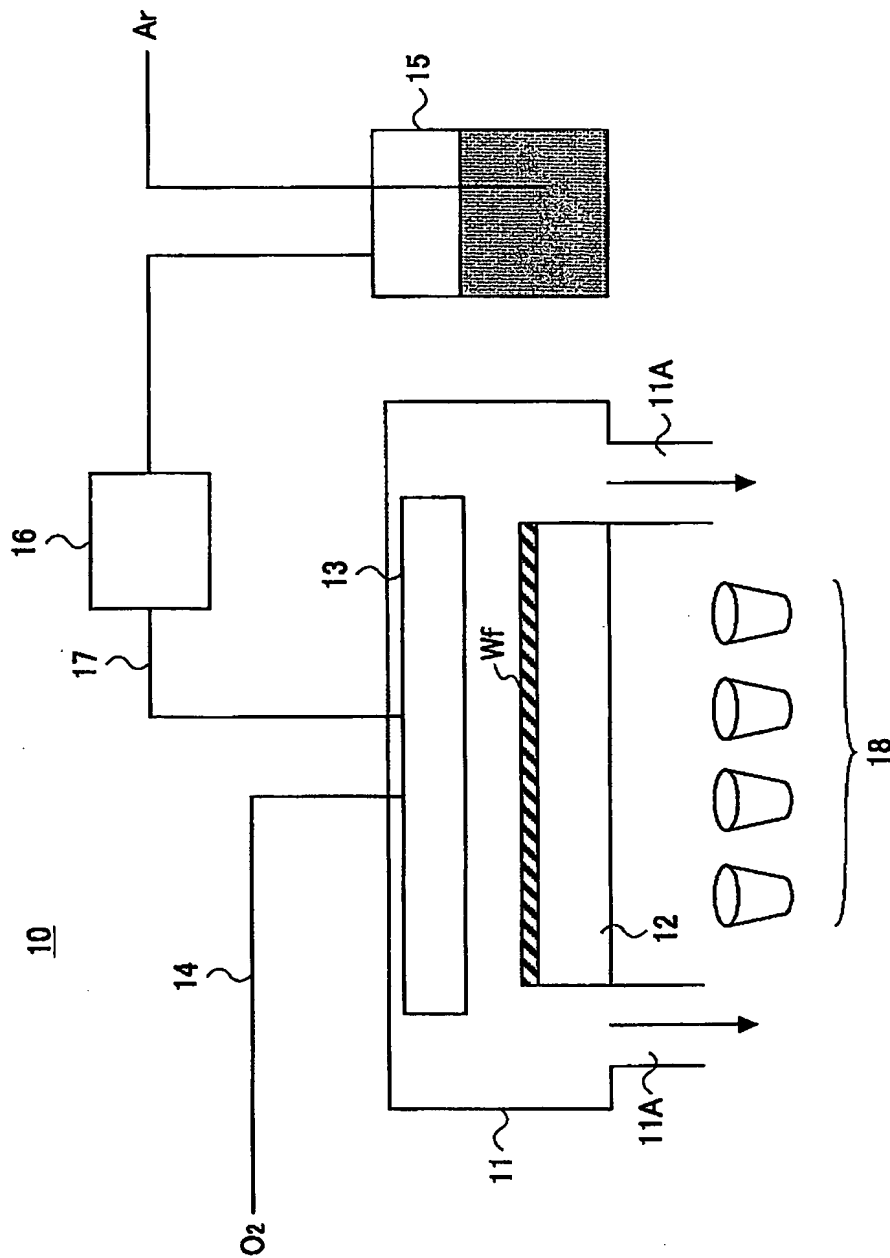
**【符号の説明】**

- 10 MOCVD 装置
- 11 処理容器
- 11A 排気ポート
- 12 基板保持台
- 13 シャワーヘッド
- 14 酸素供給ライン
- 15 バブラ
- 16 原料流量制御装置
- 17 有機金属化合物原料供給ライン
- 18 加熱機構
- 21 HfO<sub>2</sub>核
- 22 HfO<sub>2</sub>膜
- Wf 被処理基板

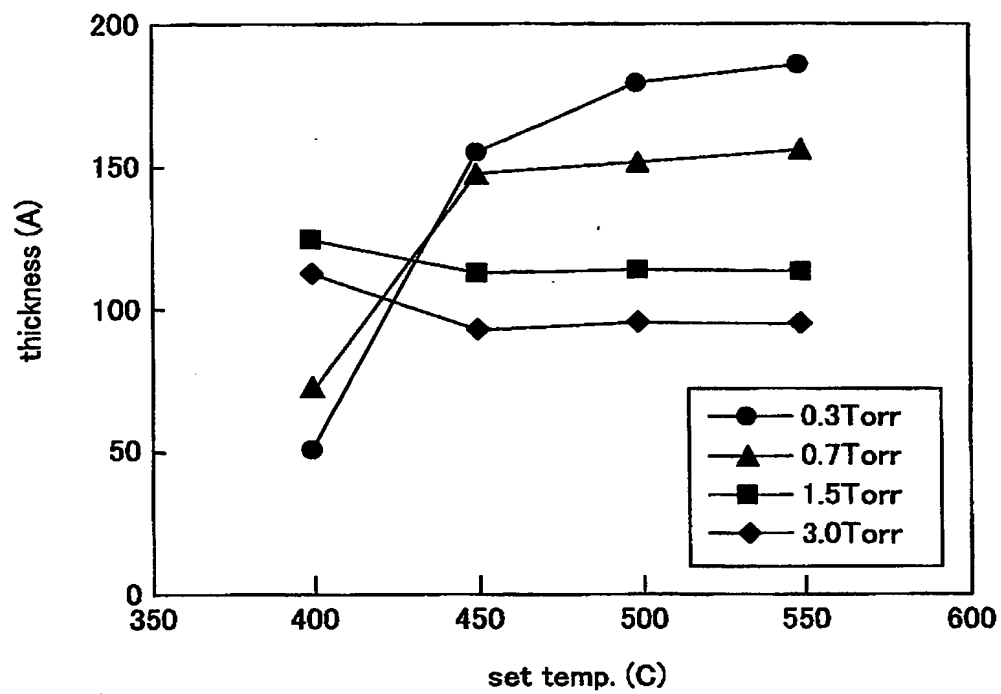
【書類名】

図面

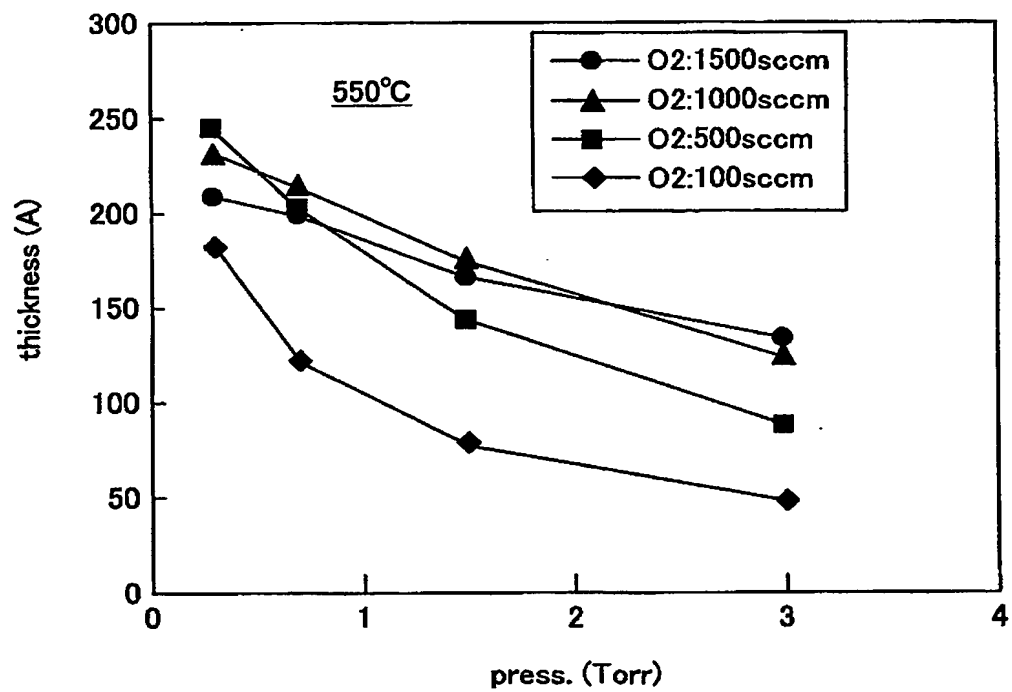
【図 1】



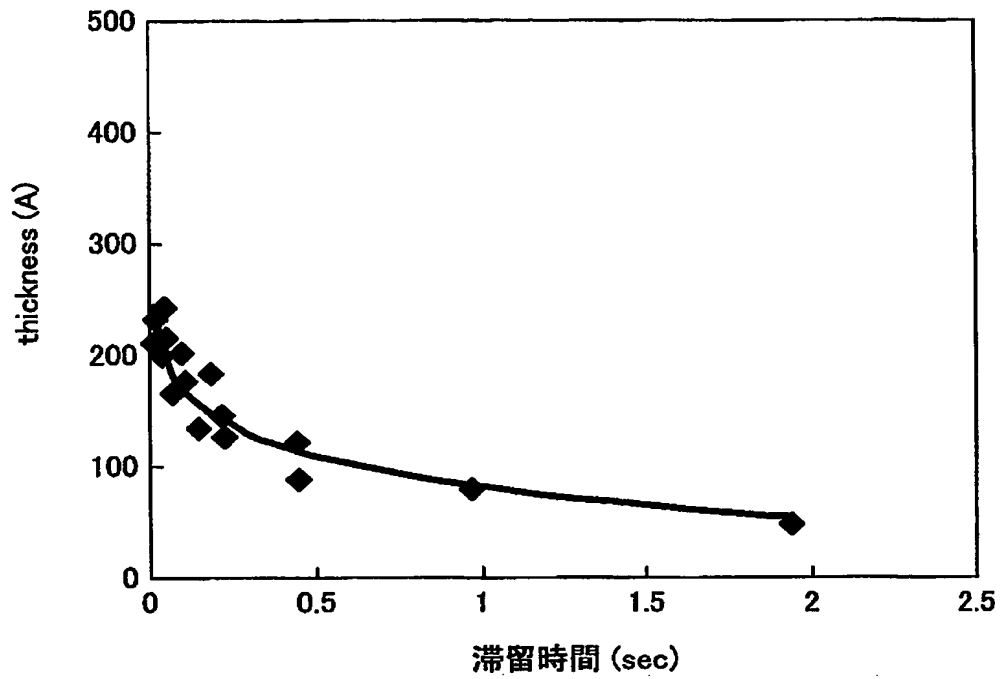
【図 2】



【図 3】

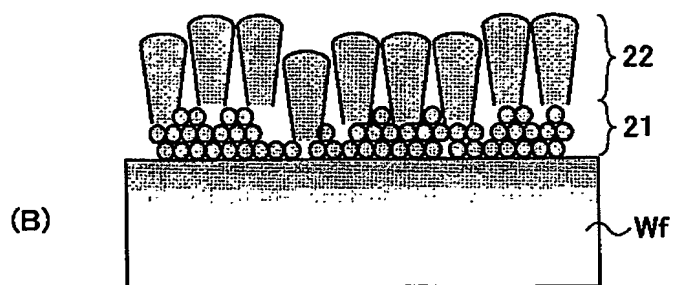
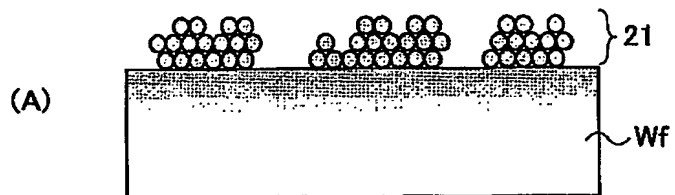


【図 4】

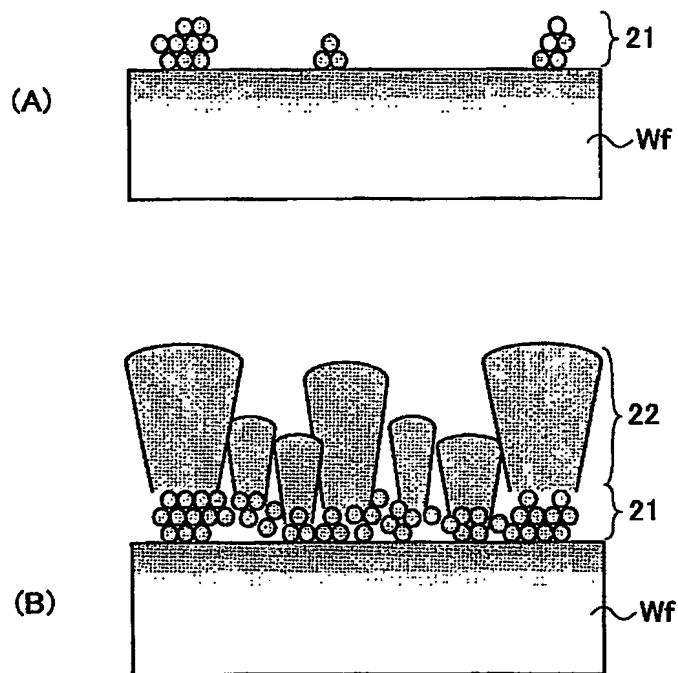




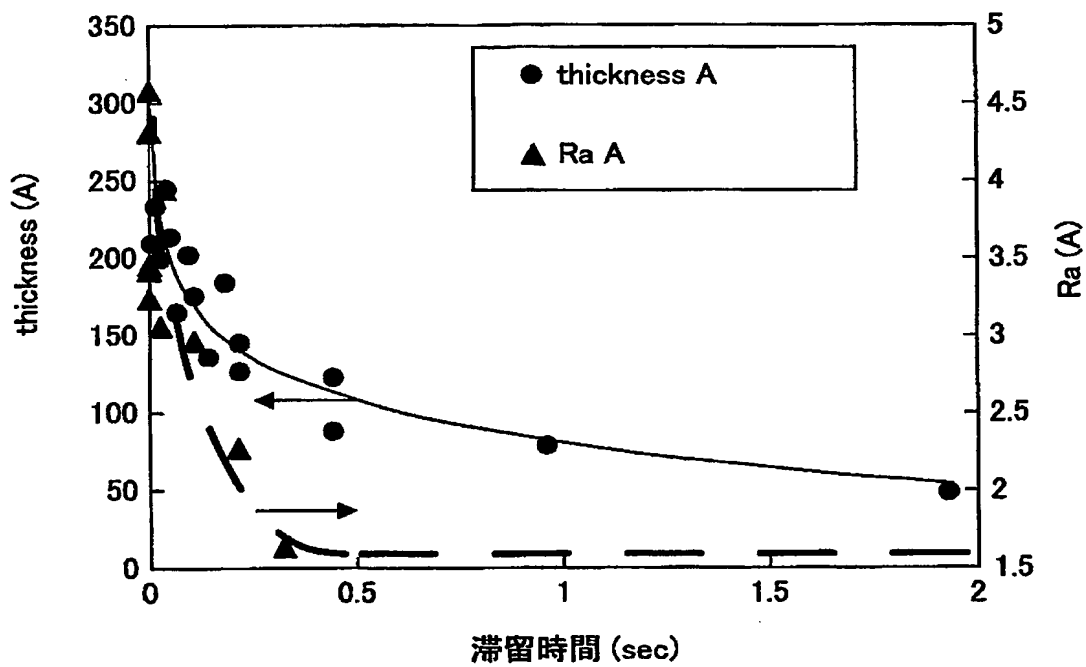
【図 5】



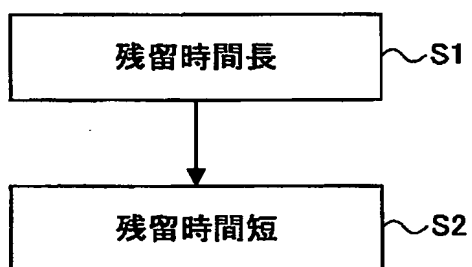
【図 6】



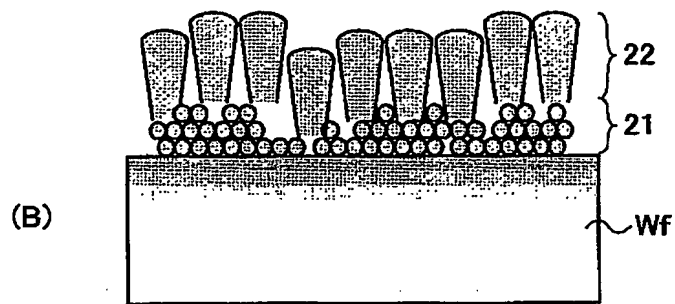
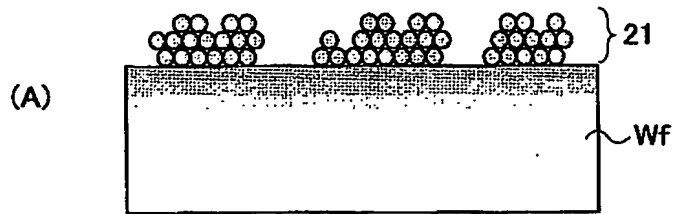
【図 7】



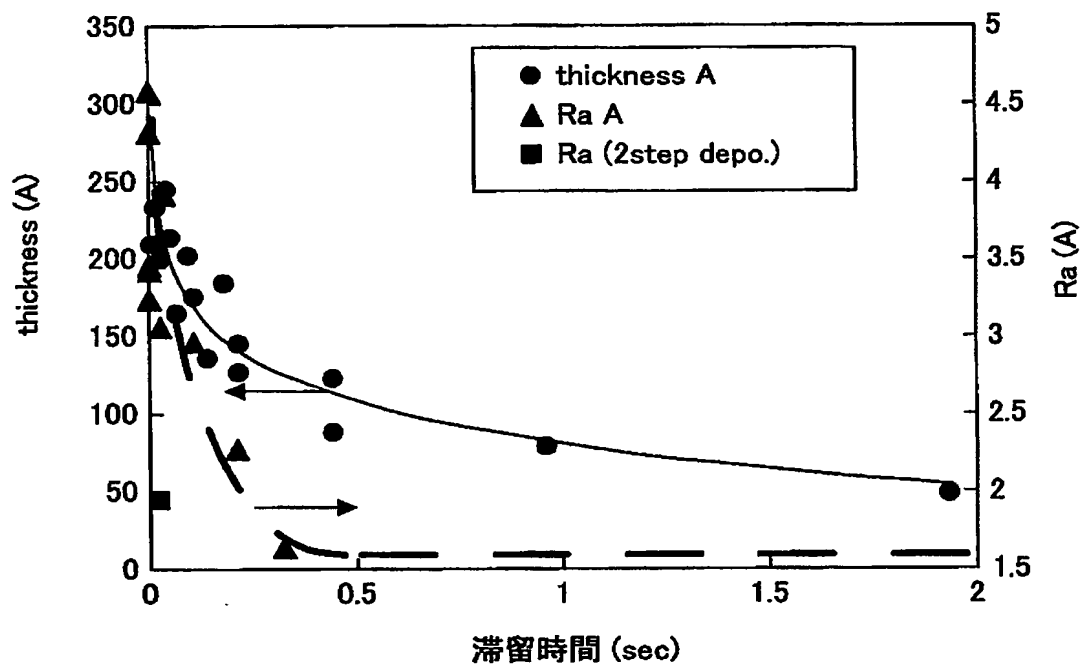
【図 8】



【図 9】

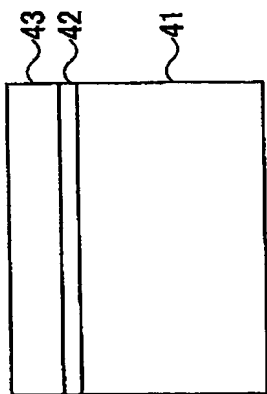


【図 10】

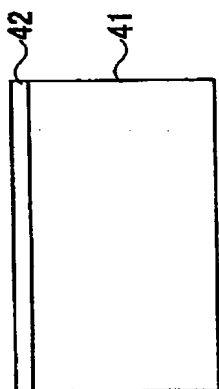


【図 11】

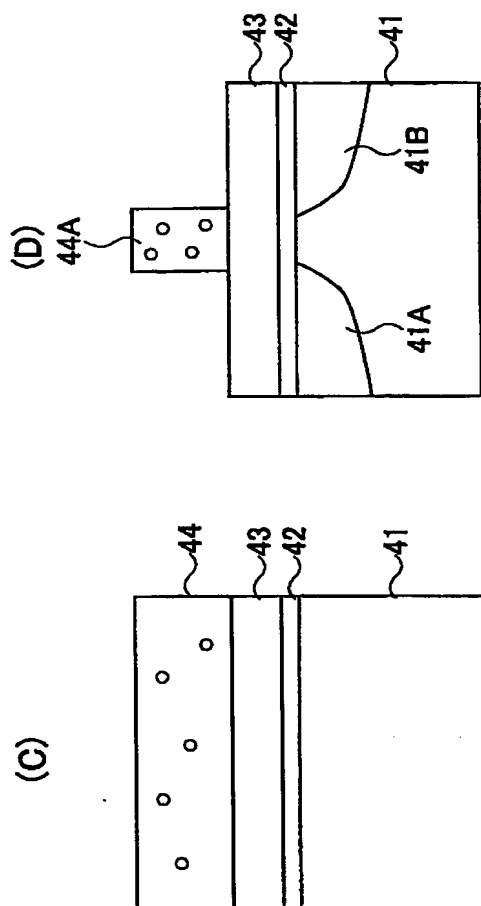
(B)



(A)



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 MOCVD法による高誘電体膜の形成方法において、形成される高誘電体膜の表面荒さを最小化する。

【解決手段】 最初に被処理基板表面に高誘電体膜の有機金属化合物原料を、前記有機金属化合物原料の処理容器内における滞留時間が比較的長くなるような条件で供給し、被処理基板表面に結晶核を高い面密度で形成し、次に前記有機金属化合物原料を滞留時間が比較的短くなるような条件で供給する。

【選択図】 図 8



特願 2002-305872

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000219967]

- |          |                |
|----------|----------------|
| 1. 変更年月日 | 1994年 9月 5日    |
| [変更理由]   | 住所変更           |
| 住 所      | 東京都港区赤坂5丁目3番6号 |
| 氏 名      | 東京エレクトロン株式会社   |
|          |                |
| 2. 変更年月日 | 2003年 4月 2日    |
| [変更理由]   | 住所変更           |
| 住 所      | 東京都港区赤坂五丁目3番6号 |
| 氏 名      | 東京エレクトロン株式会社   |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS.
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**